

오스테나이트 스테인리스강의 내식성 및 기계가공성에 미치는 구리 및 황 첨가의 영향

김 순 태 · 박 용 수 · 김 형 준*

연세대학교 금속공학과, *포항종합제철 기술연구소

Effects of Copper and Sulfur Additions on Corrosion Resistance and Machinability of Austenitic Stainless Steel

Soon Tae Kim, Yong Soo Park and Hyung Joon Kim*

Dept of Metallurgical Engineering, Yonsei University

*POSCO Technical Research Laboratories

Effects of Cu and S on corrosion resistance and machinability of austenitic stainless steel were investigated using immersion test, metallographic examination, Auger surface analysis and tool life test with single point turning tools.

Corrosion resistance of the experimental Cu containing alloys in 18.4N H₂SO₄ at 80~120°C and 3N HCl at 40°C decreased as S content increased. However, one of the experimental alloys (Fe-18%Cr-21%Ni-3.2%Mo-1.6%W-0.2%N-3.1%Cu-0.091%S) showed general and pitting corrosion resistance equivalent to that of CW12MW in highly concentrated SO₄²⁻ environment. The alloy also showed pitting corrosion resistance superior to super stainless steel such as 654SMO in Cl⁻ environment.

The reasons why the increase in S content deteriorated the corrosion resistance were first, that the number and size of (Mn, Cr)S sulfides having corrosion resistance lower than that of matrix increased, leading to pitting corrosion and second, that rapid dissolution of the matrix around the pits was caused by adsorbed S. However, the alloy containing 3.1%Cu and 0.091% S maintained high general and pitting corrosion resistance due to heavily enriched noble Cu through selective dissolution of active Fe and Ni.

The tool life for 3.1% Cu + 0.091% S added alloy was about four times that of 0.06%Cu + 0.005% S added alloy due to high shear strain rate generated by Cu addition giving easy cross slip of dislocation, lubrication of ductile (Mn, Cr)S sulfides adhering to tool crater surface and low cutting force resulting from thin continuous sulfides formed in chips during machining.

Keywords: austenitic stainless steel, copper, sulfur, general and pitting corrosion resistance, immersion test, machinability.

1. 서 론

범용 304 및 316형 오스테나이트 스테인리스강은 일반 탄소강이나 특수강에 비해 내식성이 우수하나, 절삭가공이 어려운 난삭재로 알려져 있는데, 그 이유는 가공 경화 속도 및 인성이 높고, 열전도율이 낮기 때문인 것으로 보고¹⁾되고 있다. 이를 개선하기 위해 S, Se등을 첨가한 강들이 개발되었으며, 가장 널리 사용되는 것은 S를 0.15~0.3 wt.% 첨가한 STS 303형 오스테나이트 스테인리스강이다.²⁾

그러나 기계가공성을 향상시킬 목적으로 강중에 S를 첨가하여 Mn, Cr, Fe등을 고용시킨 황화물계 개재물을 의도적으로 형성시킬 경우, 이들 개재물에서 공식이 발생하여 내식성이 현저히 감소되는 문제점이 있다.³⁻⁶⁾ 상기 연구 내용들의 주된 관점은 Mn계 황화물 자체의 우선 용해에 기인하여 생성된 H₂S가 부식을 가속화시키는 촉매 역할에 중점을 두고 있다.

상기의 문제점으로 지적되고 있는 내식성 개선을 위해, S가 함유된 연강(mild steel)에 Cu를 첨가하여 S의 해로운 영향을 상쇄시켰다는 보고⁷⁾가 있는 반면에, S가 첨가된 스테인리스강에 Cu를 첨가하였을 경우 Cu 및 S가 첨가되지 않은 기본 조성의 합금보다 내식성이 크게 개선되지 못했다는 상반된 보고⁸⁾도 있으며, 그 기구 또한 명확하지 못한 점이 많다.

한편, 고온의 고농도 부식 환경인 황산 및 염산 분위기에서는 이들 범용 스테인리스강은 내식성이 매우 열악하여 사용될 수 없으며, 고가의 슈퍼 스테인리스강과 Ni 기지 합금이 사용되고 있으나, 이들 재질들은 범용 스테인리스강에 비해 가공 경화 속도 및 인성이 매우 높고 열전도율이 낮기 때문에 절삭 가공이 아주 어려운 난삭재로 분류되어 있다. 이로 인해 고가의 소재 비용과 함께 생산성 저하와 기계 가공 비용의 상승으로 인해 총제조 비용이 증가 한다.

이와 같은 배경으로부터 스테인리스강의 내식성 및 기계가공성을 동시에 개선하는 것이 가능하다면 공업적 가치는 크다고 할 수 있다.

이번 연구에서는 Fe-18%Cr-21%Ni-3.2%Mo-1.6

%W-0.2%N-3.2%Cu를 기본조성으로 하는 실험 합금에 S 첨가 함량을 변화시켜, 내식성에 미치는 S의 해로운 영향을 Cu에 의해 어느 정도까지 상쇄시키는지를 살펴보기 위해, 18.4N의 고농도 황산 용액에서 침지 부식 거동 및 Auger 표면 분석을 행하였다.

아울러 tool dynamometer가 장착된 선반을 이용하여 공구 수명 및 절삭력 측정, 그리고 침의 미세 조직 분석을 통해 Cu 및 S가 절삭성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 합금의 제조

순수한 상업용 품위를 갖는 순철, 규소, 망간, 니켈, Fe-60.9%Mo, Fe-60.17%Cr, Fe-75%W, 순동, Fe-50%S 순으로 고주파 유도로를 이용하여 용해한 후 Ca-Si로 탈산한 다음, 57.5%Cr-35.9%Fe-6.47%N 모합금을 최종 용해하였다. 그 다음 적정 산소량(80~100 ppm) 및 황화물을 구상화하기 위하여 희토류 금속(REM: Rare Earth Metal)들을 함유한 미쉬메탈(53%Ce-26%La-17%Nd-4%Pr)를 최종 투입하고 난후 질소 분위기하에서 세라믹 몰드에 용탕을 주입하여 중량 30 kg의 가로 80 × 세로 80 × 높이 320 mm의 사각 기둥 형태의 잉고트(Ingot)와 직경 17 × 길이 140 mm의 환봉을 제작하였다. 이때 용해 온도는 1,650℃, 주입 온도는 1,550℃이었다. 그 후 산소를 포함한 제반 성분들을 분석하였다. 잉곳트는 기계가공 시험용 시편으로, 환봉은 부식 시험용 시편으로 사용하였다.

N 및 Mo 함유 오스테나이트 스테인리스강의 주조 조직은 Ni, N, Cu가 농축된 오스테나이트상(dendrite)과 Cr, Mo, Si 등이 농축된 페라이트(inter-dendrite)상으로 이루어진 혼합 주조 조직을 갖게 된다. 이들 조직은 이종 금속간의 전위차에 의한 갈바닉 부식을 야기시키기 때문에 환봉 주조재를 직경 17 × 두께 7 (mm)로 절단 후 두께 1 mm당 최소 5분 이상 1,150℃에서 고용화 열처리를 행하여 실험에 필요한 시편을 제작하였다. 비교재로서는 상용 스테인리스강인 AISI 316L, 고가

Table 1. Chemical compositions of the experimental and commercial alloys

Alloy	(unit : wt.%)													
	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	N	Cu	S	Al	O	Mn/S
Base*	Bal.	0.036	0.85	1.44	21.2	18.3	3.23	1.64	0.23	0.06	0.005	0.033	0.011	288
3Cu*	Bal.	0.034	0.98	1.50	21.1	18.2	3.21	1.61	0.21	3.2	0.007	0.028	0.009	214.3
3Cu4S*	Bal.	0.033	1.19	1.50	21.6	18.6	3.11	1.65	0.22	3.2	0.041	0.031	0.008	36.6
3Cu9S*	Bal.	0.034	1.05	1.59	21.2	18.1	3.03	1.63	0.23	3.1	0.091	0.029	0.009	17.5
B*	Bal.	0.033	0.81	1.52	20.8	22.3	6.2	-	0.24	0.03	0.006	-	-	-
C*	Bal.	0.032	0.84	1.48	21.6	23.8	6.63	-	0.32	0.03	0.005	-	-	-
AISI 316L**	Bal.	0.02	0.35	1.21	14.1	17.2	2.6	-	-	0.02	0.002	-	-	-
UR B66**	Bal.	0.02	0.32	1.23	22.0	24.0	6.0	2.0	0.4	1.5	0.002	-	-	-
654SMO**	Bal.	0.02	0.36	1.31	22.0	24.0	7.3	-	0.5	0.5	0.002	-	-	-
CW12MW**	7.61	0.061	0.93	1.46	Bal.	14.4	16.7	4.83	-	-	0.012	-	-	-

* : experimental alloys, ** : commercial alloys

의 슈퍼 오스테나이트 스테인리스강인 UR B66, 654SMO 및 Ni 기지 합금인 CW12MW 주물재를 사용하였다.

Table 1은 실험 합금의 화학조성을 나타낸 것이다.

2.2 부식 시험

18.4N 황산 용액에서 80℃부터 120℃까지 10℃ 간격 및 24시간 주기로 동일 시편을 침지한 후 무게 감량을 측정하여 실험 합금에 대한 부식 속도를 구한 후 전면 부식 저항성 및 공식 저항성을 비교 분석하였다.

그리고 공식 저항성은 40℃의 3N 염산 용액중에서 24시간 침지후의 부식속도를 측정하여 내식성의 우위를 평가하였다.

$$mpy = \frac{534 \cdot \Delta W}{A \cdot \rho \cdot H} \quad (1)$$

여기서, ΔW 는 무게 감량 (mg)을 A는 표면적 (in²)을, ρ 는 밀도 (g/cm³)를, H는 침지시간 (hour)를 나타낸다.

2.3 미세 조직 및 표면 분석

고용화된 시험 시편을 ASTM 표준 규격에 따라 10% 옥살산으로 전해 에칭 (1 A/cm², 6V, 90초)을 행하여 미세 조직을 관찰하였으며, LECO사의 2001 Image Analyzer를 이용하여 개재물의 형상 및 분포를 조사하였으며, Shimadzu사의 1600 EPMA를

이용하여 개재물을 정성 및 정량 분석하였다.

침지후의 시험 시편 표면의 화학 조성을 Perkin-Elmer사의 PHI 610 SAM (Scanning Auger Multi-probe)를 이용하여 분석하였다. Ar Sputtering 조건은 5 KeV, 500 nA였으며, Tilt angle은 60°였다.

2.4 기계 가공 시험

기계가공성을 평가하기 위해 선반에 tool dynamometer을 장착하여 사용하였으며, 그 개략도는 Fig. 1과 같다.

공구 선정과 flank 마모폭 측정 방법등에 대한 기계가공성 평가 기준은 ISO 표준 규격에 따라 행하였다.⁹⁾ 절삭조건은 절삭깊이를 1 mm, 공구 이송 속도를 0.3 mm/rev.로 고정하고, 절삭속도를 100, 130, 160 m/min로 변화시키면서 터닝시험을 수행하여 flank 마모폭이 0.2 mm에 도달할때까지의 걸린 시간을 측정하여 기계가공성의 우위를 평가하였다. Fig. 2의 flank 평균 마모폭이 0.2 mm에 도달할 때까지의 시간을 공구 수명으로 하며, 이 측정된 시간이 길수록 기계가공성이 우수하다고 판단한다. 절삭공구는 현장에서 폭넓게 이용하는 텅스텐 카바이드 + 코발트 기지금속에 바깥층으로부터 TiN, Al₂O₃, TiCN 순으로 삼중 피복된 Sandvik사의 공구 (CNMG 160612, 2025 M25)를, 홀더는 PCLNR 2525M16 (rake angle : -6°, inclination angle : -6°, entering angle : 95°)를 사용하였다.

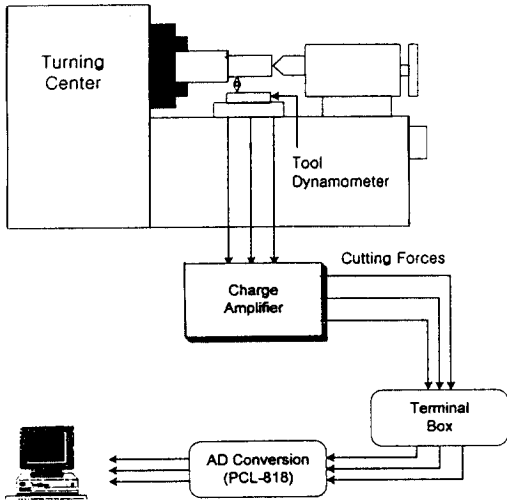


Fig. 1. Schematic diagram of machinability test for the experimental alloys.

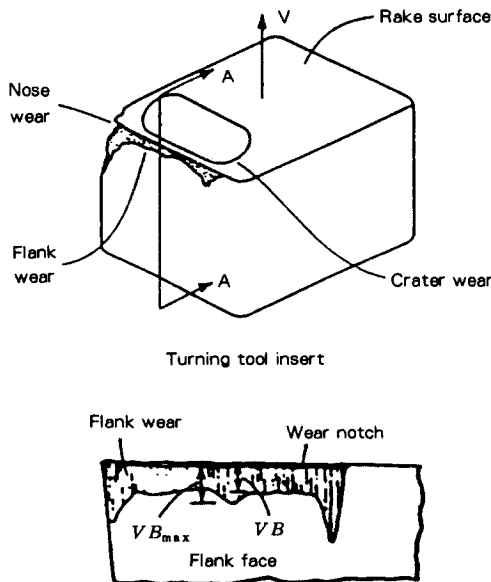


Fig. 2. Wear surfaces on common tools due to tool motion.

절삭 저항은 절삭 진행 방향의 주분력과 직각 방향의 배분력 및 이송 분력 (Feed Force)으로 분해하는 것이 가능하다.¹⁰⁾ 이들 삼분력을 tool dynamometer를 사용하여 측정한 후 시간에 따른 절삭 저항 합력의 변화를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 내식성

3.1.1 미세 조직 특성이 침지 부식 거동에 미치는 영향

Fig. 3은 1,150°C에서 150분 동안 고용화 열처리 후 수냉된 실험 합금들을 10% 옥살산으로 전해 에칭을 행하여 나타난 광학 현미경 미세 조직 사진이다. 전반적으로 오스테나이트 단상을 이루고 있으나, S 함량이 증가할수록 (Mn, Cr)계 황화물이 증가하고 있으며, Mn계 황화물로 둘러싸인 소량의 (REM, Al) oxysulfide계 복합 개재물이 관찰되었다. EDS 분석 결과 Mn계 황화물의 화학 조성은 55.8%Mn-37.0%S-7.2%Cr이었으며, (REM, Al) oxysulfide는 50.6%Ce-14.2%La-10%Nd-14.6%Al-8.63%O-1.95%S로 나타났다.

Fig. 4는 1,150°C에서 150분 동안 고용화 열처리 후 수냉된 실험 합금들에 대한 개재물의 갯수를 나타낸 것이다. Cu를 함유한 실험 합금들에 있어서 S 함량이 증가할수록 개재물의 갯수가 증가하며, 평균 길이는 3.4에서 4.3 μm로 증가하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 실험 합금 및 고가의 고내식성 Ni 기지 합금인 CW12MW 주물재를 80°C에서 120°C까지 10°C 간격 및 24시간 주기로 18.4N 황산 용액에서 침지 후 무게 감량을 측정하여 이를 부식 속도로 나타낸 것이다. Cu를 함유한 실험 합금들에 있어서 S가 증가할수록, 용액의 온도가 증가할수록 부식 속도가 상승되고 있음을 알 수 있다. 0.091%S를 함유한 실험 합금 3Cu9S의 내식성은 고가의 CW12MW와 대등한 수준을 보여주고 있다.

Fig. 6은 80°C의 18.4N 황산 용액에서 24시간 침지 후의 부식 양상을 보여주는 광학 현미경 조직 사진이다. Cu가 함유되어 있지 않은 실험 합금 Base는 전면 부식이 매우 심하게 발생되었으나, Cu를 함유한 실험 합금들에 있어서 S 함량이 증가할수록 기지 금속보다 내식성이 열악한 (Mn, Cr)S계 황화물에서 공식이 증가하고 있음을 알 수 있다. Cu를 함유한 실험 합금들은 첨가된 S 함량에

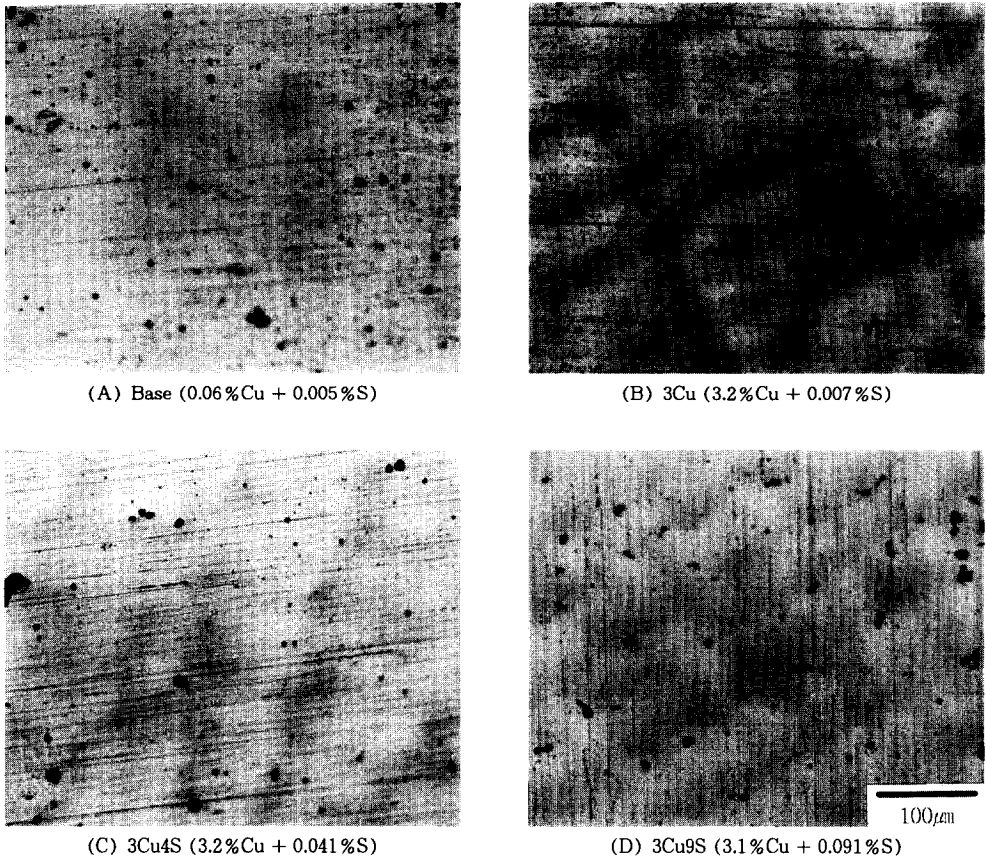


Fig. 3. Optical micrographs of the experimental alloys 10% oxalic acid electrolytically etched ; solution heat-treated at 1,150℃ for 150 min.

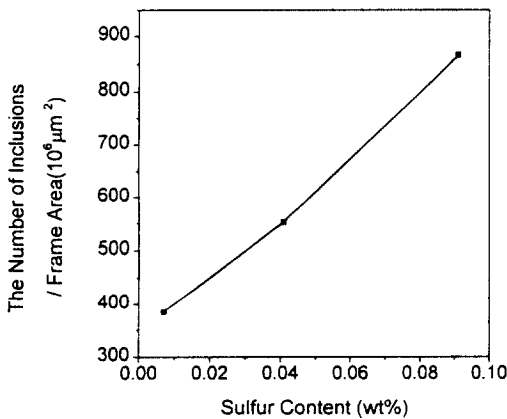


Fig. 4. Effect of sulfur content on the number of inclusions in the experimental alloys containing copper.

관계 없이 기지 금속에 스크래치 자국이 남아 있을 정도로 내식성이 우수하였다.

따라서, Cu를 함유한 실험 합금들의 내식성은 첨가된 S 함량의 증가에 따른 (Mn, Cr)S계 황화물의 갯수 및 크기에 의존하는 것으로 판단된다. 혹독한 120℃의 18.4N 황산 용액에서의 침지 실험 결과, 0.091% S 첨가량의 부식속도 (102 mpy)와 0.007% S 첨가량의 부식 속도 (61.1 mpy)를 비교할 때, 약 60% 정도는 기지금속에서 전면 부식이 발생하였고, 후술하겠지만, 약 40% 정도는 황화물에서의 공식 및 인접 기지 금속에 S가 흡착되어 부식이 발생된 것으로 사료된다.

황산 용액에서 스테인리스강의 전면 부식 저항성은 표면에 형성되는 피막의 특성에 크게 의존하

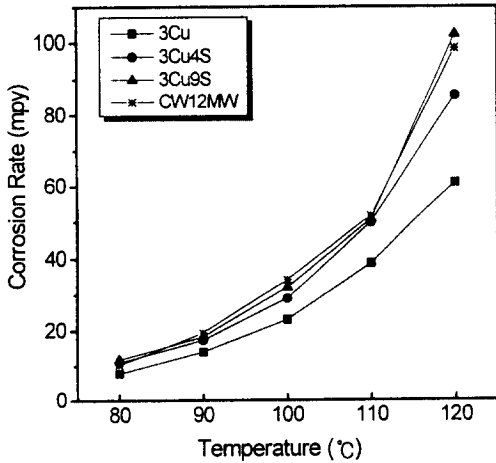


Fig. 5. Effect of copper and sulfur content on corrosion rate of the experimental alloys and the commercial alloy (CW12MW) in 18.4N H₂SO₄ at elevated temperatures.

며, 이들 합금 원소 첨가량에 따라서 제안된¹¹⁾ 황산 저항 당량 지수 (SREN : Sulfuric-acid Resistance Equivalent Number)의 크기를 보면 어느 정도 부식 저항성을 예측할 수 있다. 기존의 SREN 관계식에서 W의 내식성에 미치는 효과는 Mo과 같은 것으로 간주하여 아래와 같이 표시할 수 있다.

$$\text{SREN} = \%Cr + 1.5\%Ni + 0.5\%Cu + 2\%Mo + 2\%W + 20\%N \quad (2)$$

그러나, 표에서 알 수 있듯이, SREN 값이 65.3인 실험 합금 3Cu9S (3.1% + 0.091%S)의 부식 속도가 이 합금보다 SREN 값이 훨씬 큰 고가의 Ni 기지 합금인 CW12MW와 대등하게 나타났다. 따라서 기존 SREN 관계식에서의 Cu의 인자 (factor)값을 80°C 및 120°C에서의 CW12MW의 부식 속도를 토대로 하여 기존 0.5에서 23.3으로 보정할 수 있다. Fig. 7은 이렇게 보정된 Cu의 인자에 의한 합금별 SREN값 대 부식 속도를 나타낸 그림으로서, SREN 값이 클수록 부식 속도는 대체적으로 직선으로 감소하고 있는 것을 알 수 있다.

한편, 염산과 같은 염화물 환경에서 공식 저항성은 표면에 형성되는 피막의 구성에 의존하며, 합금 원소 첨가량에 따라서 제안된¹¹⁾ 염산 저항 당량

지수 (HREN : Hydrochloric-acid Resistance Equivalent Number)에 의해 어느 정도 부식 저항성을 예측할 수 있다.

$$\text{HREN} = \%Ni + 8\%Mo + 8\%W - 2\%Cr \quad (3)$$

표에서 알 수 있듯이, 3.21% Cu를 함유한 실험 합금 3Cu의 공식 저항성은 실험 합금 Base, B, C 및 고가의 상용 슈퍼 스테인리스강보다 우수하며, Ni 기지 합금인 CW12MW과 대등하게 나타났다. Cu를 함유한 실험 합금들에 있어서 S 함량이 증가할수록 부식 속도가 약간 상승하였으나, 기존의 슈퍼 스테인리스강보다 내식성이 우수하였다.

HREN 값이 23.3인 실험 합금 3Cu의 부식 속도가 HREN 값이 훨씬 큰 Ni 기지 합금인 CW12MW와 동등하게 나타났으므로, 기존의 HREN 관계식에서의 Cu의 인자값을 40°C에서의 CW12MW의 부식 속도를 근거로 하여 54.3으로 보정할 수 있다.

Fig. 8은 이렇게 보정된 Cu의 인자값에 의한 합금별 HREN 대 부식속도를 나타낸 그림으로서, HREN 값이 30 이상인 경우 부식 속도에 미치는 HREN의 영향은 미미함을 알 수 있다.

3.1.2 전면 부식 및 공식 저항성에 미치는 Cu 및 S의 역할

Fig. 9는 80°C의 18.4N 황산 용액에서 3.1% Cu + 0.091%S를 함유한 실험 합금 3Cu9S를 침지 시간별로 나타낸 미세 조직 사진이다. Fig. 9의 (B)에서 알 수 있듯이, 부식 초기 단계에서는 기지 금속보다 내식성이 열악한 (Mn, Cr)S계 황화물이 양극으로 작용하여 갈바닉 부식을 일으켜 구멍 (Pit)이 발생되기 시작하고, 침지 시간이 증가할수록 (Fig. 9의 (C),(D)) 황화물은 완전히 부식되며, 구멍 인접 기지 금속에서 부식이 심하게 발생되었다.

Fig. 10의 (A)는 1시간 침지 후의 광학 현미경 미세 조직을 나타낸 것으로, Fig. 10의 (C)에서의 S에 대한 dot mapping의 SEM 사진에서 알 수 있듯이, (Mn, Cr)S계 황화물의 용해에 기인하여 구멍 인접 기지 금속에 S가 흡착됨으로써 취약하게 되어 절반 정도 떨어져 나갔음을 보여 준다. Fig. 10

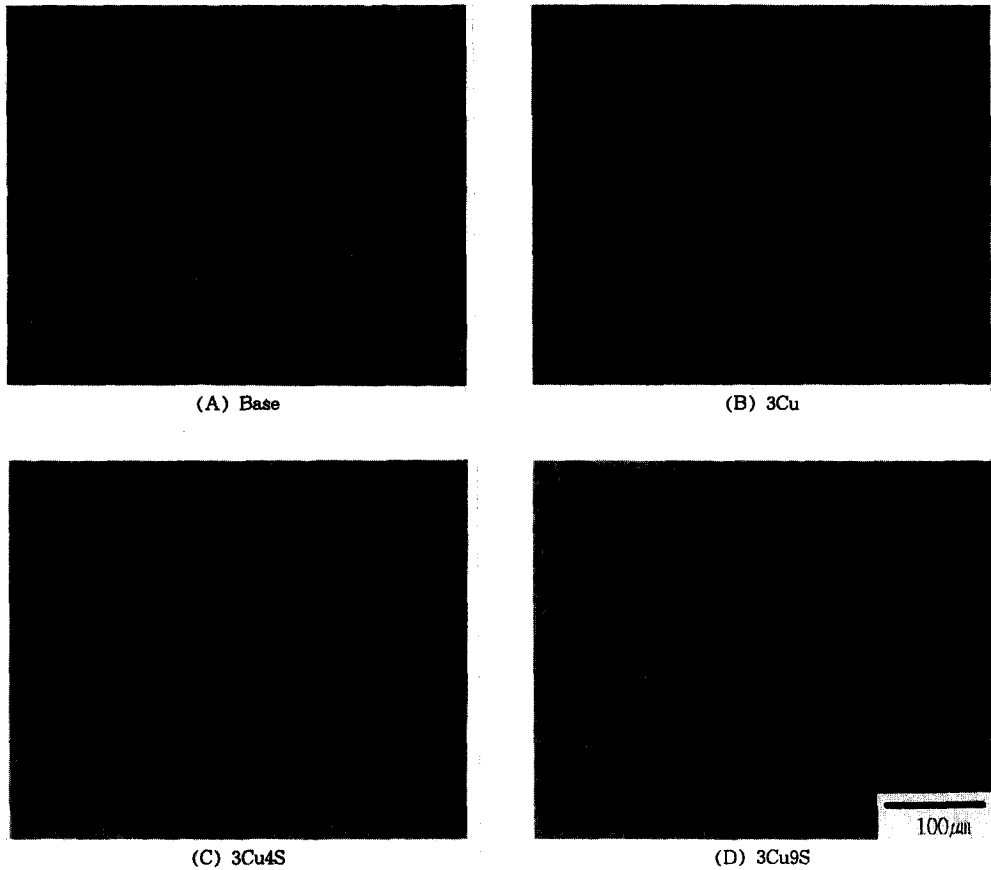


Fig. 6. Optical micrographs of the experimental alloys after a 24-hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80°C.

Table 2. SREN (Sulfuric-acid Resistance Equivalent Number) vs. corrosion rate of the experimental and commercial alloys in 18.4N H₂SO₄ at elevated temperatures

Alloy	SREN		Corrosion Rate (unit : mpy)				
	0.5 (Cu factor)	23.3 (Cu factor corrected)	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C
Base	64.5	65.8	7,907	12,507	17,572	22,482	27,694
3Cu	65.3	138.5	7.9	14.0	23.0	38.7	61.1
3Cu4S	66.5	138.8	11.0	17.3	29.0	49.7	85.5
3Cu9S	65.3	134.9	11.8	18.2	32.1	50.5	102
B	70.7	71.4	4,957	-	-	-	-
C	75.9	76.6	851	-	-	-	-
AISI 316L	43.6	44.0	34,680	-	-	-	-
UR B66	81.8	116.0	21.9	61.4	286	1,679	1,924
654SMO	81.9	93.3	121	178	811	2,086	3,303
CW12MW	138.5	138.5	10.2	19.3	34.2	51.5	98.5

의 (B)는 500배로 확대한 SEM 사진으로서, (Mn, Cr)S계 단독 황화물의 갈바니 부식에 기인하여 대

부분 구형의 구멍을 형성하고 있으며, 일부 구멍 내부에 (REM, Al) oxide가 부식되지 않은 채로 남

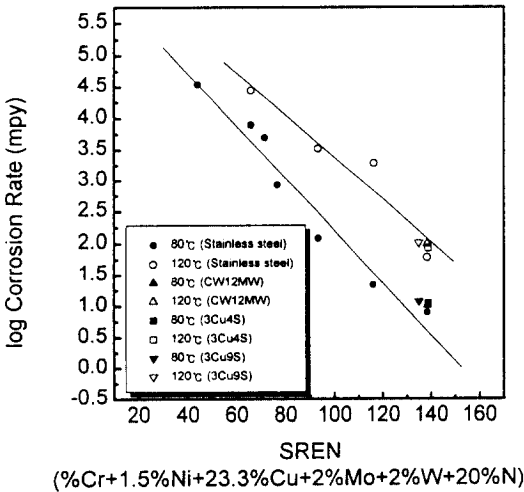


Fig. 7. Sulfuric acid resistance equivalent number vs. corrosion rate of the experimental alloys and the commercial alloys in 18.4N H₂SO₄ at elevated temperatures.

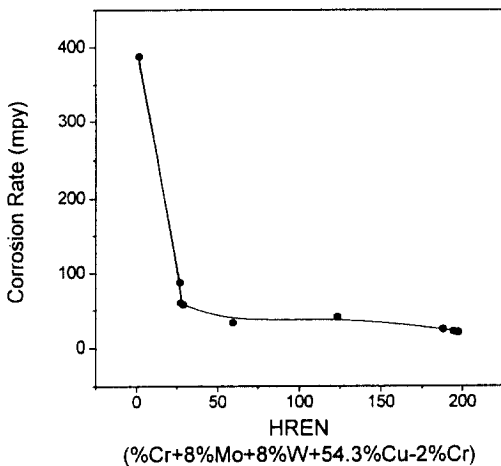


Fig. 8. Hydrochloric acid equivalent number vs. corrosion rate of the experimental alloys and the commercial alloys in 3N HCl at 40°C.

아 있음을 알 수 있다. EDS 분석 결과, 침지 시험 전의 (REM, Al) oxysulfide에는 8.36% O와 1.95% S가 함유되었으나, 침지 시험후에는, 회토류 금속 원소들, Al 및 O의 화학 조성은 거의 변화되지 않고 S만 용출된 것으로 미루어 보아, (REM, Al) oxide로 전환된 것으로 생각할 수 있었다. 위의 실험 결과로부터 개재물에 대한 내식성을 비교하면

Table 3. HREN (Hydrochloric-acid Resistance Equivalent Number) vs. corrosion rate of the experimental and commercial alloys in 3N HCl at 40°C

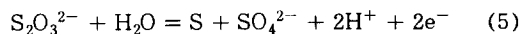
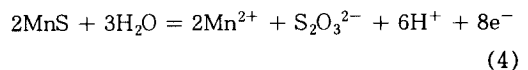
Alloy	HREN		Corrosion Rate (unit : mpy)
	0 (Cu factor)	54.3 (Cu factor corrected)	
Base	23.6	26.8	87.2
3Cu	23.3	197.4	18.9
3Cu4S	23.3	194.6	20.7
3Cu9S	22.3	188.1	23.2
B	25.8	27.4	59.4
C	27.1	28.7	57.1
AISI 316L	0.5	1.6	387.8
UR B66	38	119.5	39.9
654SMO	32.4	59.6	32.6
CW12MW	197.4	197.4	19.7

(REM, Al) oxysulfide가 (Mn, Cr)S계 황화물보다 부식 저항성이 우수함을 판단할 수 있다.

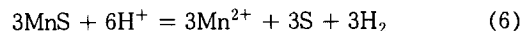
Fig. 11의 (A)는 실험 합금 3Cu9S를 80°C의 황산 용액에서 1시간 침지 후의 SEM 사진으로서, (Mn, Cr)S계 단독 황화물은 침지 후 완전히 부식되어 구멍이 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 11의 (B)는 침지 시험전에 (REM, Al) oxysulfide를 (Mn, Cr)S계 황화물이 둘러싸고 있는 복합 개재물을 이루고 있으나, 침지 시험 후 (Mn, Cr)S계 황화물만이 부식되었음을 보여 주고 있다.

Mn계 황화물의 양극 용해에 의해 생성된 thio-sulfate (S₂O₃²⁻)가 분해되어 구멍 인접 기지 금속에 S 고리 (ring)을 형성하여 부식을 촉진시킨다는 보고되고 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 그 주된 반응식은 다음과 같다.



또한 S의 생성 가능한 반응식은 아래와 같다.¹⁴⁾



이상의 연구 내용들은 Mn계 황화물의 우선 용해에 기인하여 생성된 S가 구멍 인접 기지 금속에

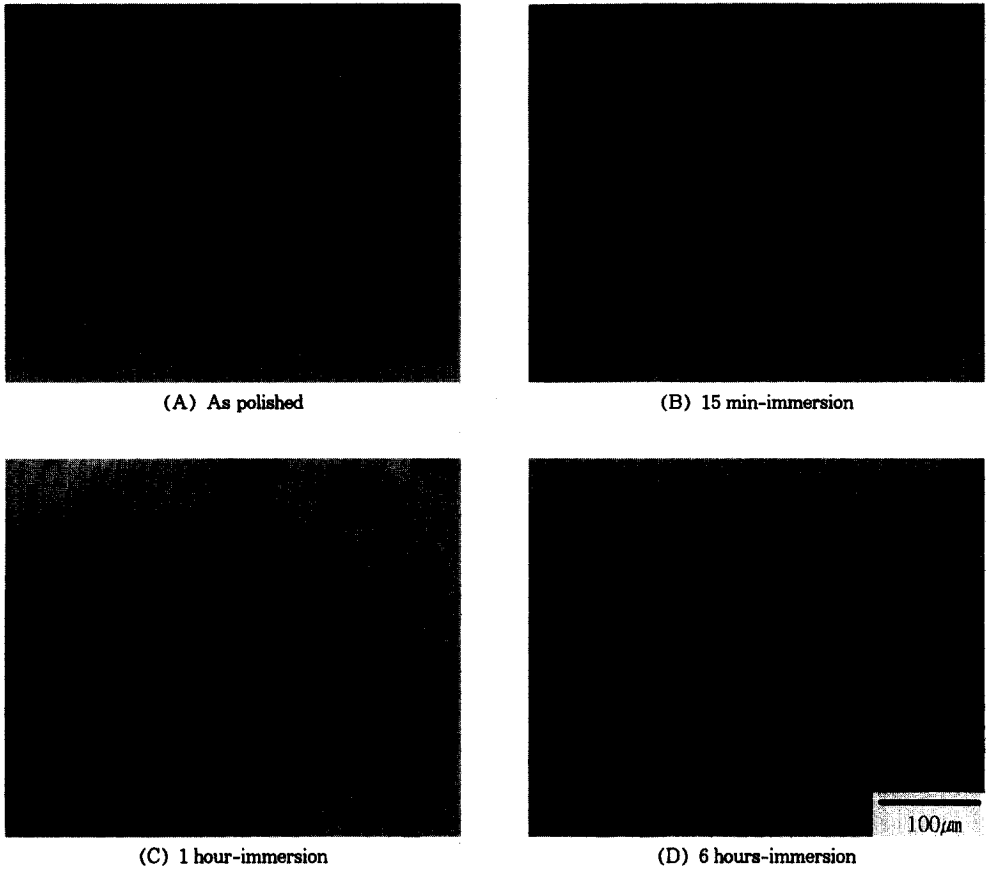


Fig. 9. Optical micrographs of the corrosion progression of the experimental alloy 3Cu9S in 18.4N H₂SO₄ at 80°C.

흡착하여 부동태 피막의 특성을 열악하게 함으로써 국부적으로 양극 용해 속도를 가속화시킨다는 이론들이다.

한편, 다른 관점으로는 산성 환경에서 아래와 같은 반응식으로 MnS가 용해되어 H₂S를 생성시킬 수 있다.¹⁵⁾

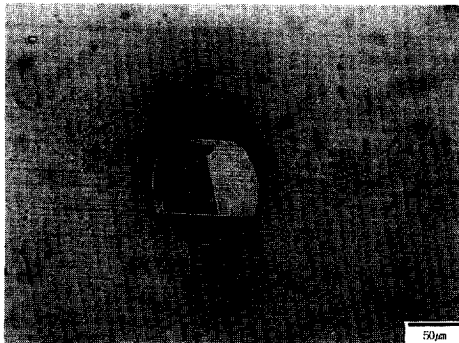


이 반응식에 따라 생성된 H₂S는 용존 산소가 있는 용액내에서 화학적으로 시편 표면에 흡착되어 양극 용해와 수소 방출 속도를 증가시키는 촉매 역할을 한다.

이상의 연구 결과를 종합하면, 스테인리스강에

첨가된 S함량이 증가할수록 기지금속보다 비(卑)한 Mn계 황화물이 우선적으로 용해하여 주위 인접 기지 금속에 S를 흡착시켜 부동태 피막의 특성을 저하시킬 수 있으며, 생성된 H₂S가 양극 용해를 촉진시키는 촉매 역할을 하여 내식성이 감소된 것으로 생각할 수 있다.

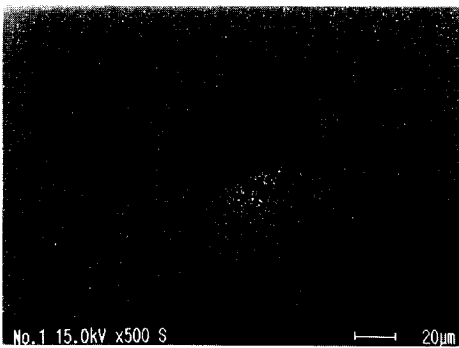
그러나, 상기 연구 내용들의 주된 관점은 Mn계 황화물 자체의 우선 용해와 인접 기지 금속의 S 흡착에 의한 내식성 감소 그리고 H₂S의 부식 촉매 역할에 중점을 두고 있으나, 이번 연구에서는 Cu와 S를 복합 첨가하였을 경우 내식성에 미치는 S의 해로운 영향을 Cu에 의해 어느 정도까지 상쇄시키느냐에 초점을 맞추고 있으며, 특히, 구멍 안쪽 및 구멍 인접 기지 금속에 대해 Auger 표면 분



(A) Optical micrograph



(B) SEM micrograph

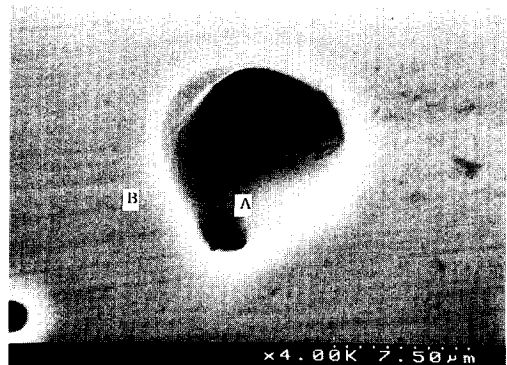


(C) Sulfur dot mapping

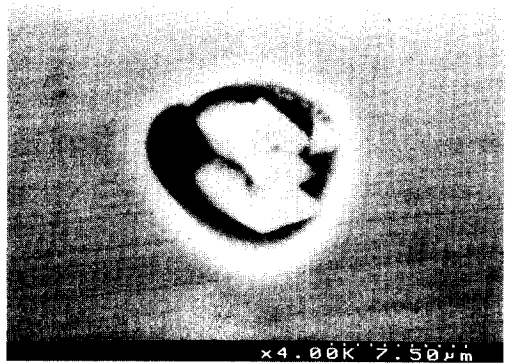
Fig. 10. Micrographs of inclusion of the experimental alloy (3Cu9S) after 1 hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80°C.

석을 행하여 S 함량에 따른 내식성 변화를 고찰하였다.

Fig. 12는 80°C의 18.4N 황산 용액에서 1시간 침지 후의 3.1% Cu + 0.091% S 함유 실험 합금 3Cu9S와 3.2% Cu + 0.007% S 함유 실험 합금



(A)

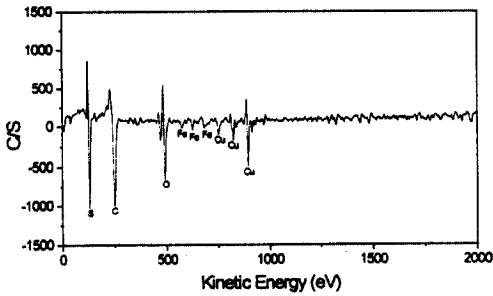


(B)

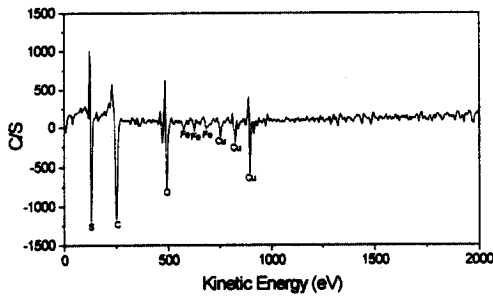
Fig. 11. SEM micrographs of inclusion of the experimental alloy (3Cu9S) after 1 hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80°C.

3Cu에 대한 Auger 표면 분석 결과이다. 실험 합금 3Cu9S의 구멍 인접 금속에 대한 표면 조성은 Mn계 황화물 자체의 우선 용해에 기인하여 흡착된 S에 의해 비한 Fe 및 Ni 등이 선택적으로 가속 용해된 결과, 귀(貴)한 Cu가 표면에 농축되어 내식성을 유지한 것으로 생각할 수 있으며, 구멍 안쪽 역시 인접 기지 금속에 비해 Cu 및 S가 약간 감소하고 있으나 (Fig. 12 (A)), Cu 농축에 의해 내식성이 유지된 것으로 판단할 수 있다.

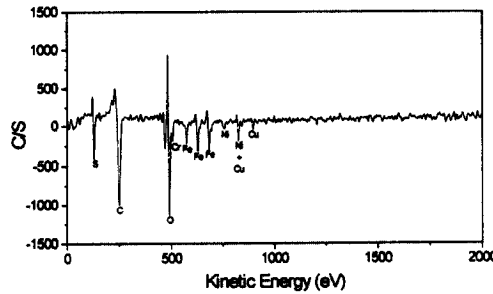
그러나, 실험 합금 3Cu는 실험 합금 3Cu9S와 비교했을 때 다른 표면 조성을 보이고 있다. 즉, S가 소량 첨가되었으므로 Mn계 황화물이 적게 분포되어 이들 개재물의 용해에 기인하여 흡착된 S에 의해 비한 금속인 Fe 및 Ni의 우선 용해량이 적기 때문에 Cu 농축이 상대적으로 적게 나타났음



(A) 3Cu9S (Within the pit : point A of Fig. 11, (A))



(B) 3Cu9S (Around the pit : point B of Fig. 11, (A))



(C) 3Cu (Matrix)

Fig. 12. Auger surface analysis of the experimental alloys after 1 hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80°C.

을 알 수 있다. 이 결과로부터 내식성은 Cu 및 Ni에 의해 유지됨을 알 수 있다.

3.2 기계가공성

3.2.1 공구 수명에 미치는 절삭속도 및 Mn/S 비율의 영향

절삭 속도는 공구 수명에 가장 큰 영향을 미친

다. Taylor에 의하여 제안된¹⁶⁾ 절삭 속도와 공구 수명과의 관계식은 다음과 같다.

$$VT^n = C \tag{8}$$

여기서, V는 절삭 속도 (m/min), T는 공구 수명 (min), C, n은 상수를 나타낸다.

일반적으로 초경 공구를 사용하여 절삭할 경우 강에 대한 n값은 0.3, 주철은 0.25, 경금속은 0.41 정도의 값을 갖는 것으로 알려져 있으나, 피삭재의 특성, 공구 재질, 공구의 기하학적 형상에 의하여 영향을 받는다.¹⁷⁾ 실제 작업에 있어서 보통 절삭 깊이는 주어진 소재의 형상과 가공 후의 형상의 차이에 의하여 결정되며, 이송 속도는 가공면의 표면 거칠기등을 고려하여 결정하게 된다. 따라서 절삭 깊이와 이송량이 정해지면 바람직한 공구 수명에 따라 Taylor 식을 이용한 적절한 절삭 속도를 선정하게 된다.

Fig. 13은 Mn/S 비율을 변화시킨 실험합금들에 대해 절삭 속도에 따른 공구 수명의 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 Flank 마모, V_B = 0.2 mm를 기준으로 할 때, Mn/S 비율 및 절삭 속도가 감소할수록 공구 수명이 증가하고 있다. 절삭 속도가 100 m/min일 경우 3.2% Cu + 0.007% S를 함유한 실험합금 3Cu는 실험 합금 Base에 비해 약 1.6배,

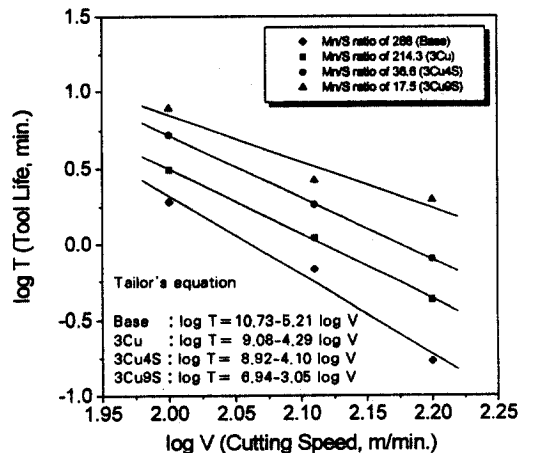


Fig. 13. Effect of cutting speed on the tool life performance of the experimental alloys.

3.1% Cu + 0.091% S를 함유한 실험합금 3Cu9S는 실험 합금 Base에 비해 약 4배 정도 공구 수명이 향상되었는데, 이는 S 및 Cu의 상승 효과 (synergistic effect)에 기인하여 공구 수명이 개선된 것으로 사료된다.

Fig. 14는 실험 합금 Base와 3Cu9S에 대해 기계 가공·시험후의 공구의 flank 및 notch 마모 형상을 나타낸 것이다. 실험 합금 3Cu9S는 Base에 비해 flank 및 notch 마모가 상대적으로 적게 발생하여 공구 수명이 향상된 것을 알 수 있다.

3.2.2 공구 crater 마모면의 부착물 (Belag) 조사

Fig. 15의 (A)와 (B)는 각각 실험 합금 Base와 3Cu9S에 대해 기계 가공 시험 후의 crater 마모 양상을 보여주는 SEM 사진이다. Mn/S 비율이 감



(A) Base (Mn/S ratio of 288)



(B) 3Cu9S (Mn/S ratio of 17.5)

Fig. 14. Representative flank wear and notch wear feature of insert tip for the experimental alloys. (cutting speed : 100 m/min, feeding rate : 0.3 mm/rev, cutting depth : 1 mm and no cutting fluid)

소할수록 크레이터 마모가 감소되어 공구 수명이 향상되었음을 알 수 있다.

Fig. 15의 (C)와 (D)는 실험 합금들의 crater 마모면들에 대한 EDS 조성 분석 결과이다.

Mn/S 비율이 감소할수록, 칩재, 기지금속의 합금 성분인 Mn 및 S의 원소가 증가하고 있으나, Cr, Ni, Fe 성분이 감소하고 있다. 이는 기계가공 시 연화된 (Mn, Cr)S계 황화물이 공구의 crater 면에 부착물 (Belag)를 형성하여, 즉, 윤활 피막 (lubricating film)을 형성¹⁸⁾하여, 칩과 사상면이 공구 마모면에 직접 접촉되는 것을 방지함과 동시에 공구 형성 원소가 칩으로 확산되어 공구 성능이 저하되는 것을 억제하기 때문에 공구 마모가 감소된 것으로 생각할 수 있다. 둘째, 기계 가공시에 사용된 초경 공구는 WC + Co의 기지 금속으로부터 TiCN, Al₂O₃, TiN 순으로 삼중 코팅되어 있다. Mn/S 비율이 감소할수록 crater 마모면에서 Al 함량이 증가하고, Ti 함량이 감소하였는데, 이는 윤활 피막의 형성에 기인하여, Mn/S 비율이 큰 실험 합금에 비해 코팅층의 마모가 감소한 것으로 판단된다.

3.2.3 기계가공성 향상에 미치는 Mn/S 비율 및 Cu 기구

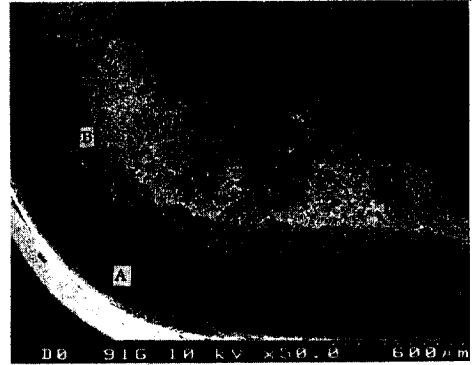
칩은 Fig. 16에 나타난 듯이, 1차 전단 영역¹⁹⁾ (primary shear zone) 및 2차 전단 영역²⁰⁾ (secondary shear zone)에서 소성 변형을 받게 된다. 소성 변형된 칩과 소성 변형되지 않은 공작물과의 경계에서 발생하는 1차 전단 응력의 특징은 높은 압축 응력, 높은 변형 속도 및 높은 온도하에서 소성 변형을 받는 지역이며, 칩과 공구면 사이의 계면에서 발생하는 2차 전단 영역은 매우 높은 절삭 속도 및 온도 구배를 갖고 격심한 소성 변형을 받는 지역이다.

Fig. 17은 칩두께와 전단각 (shear angle, 또는, 다른 용어로 절삭각, cutting angle, 이라고도 함)에 미치는 Mn/S 비율 및 절삭속도의 영향을 나타낸 것이다.

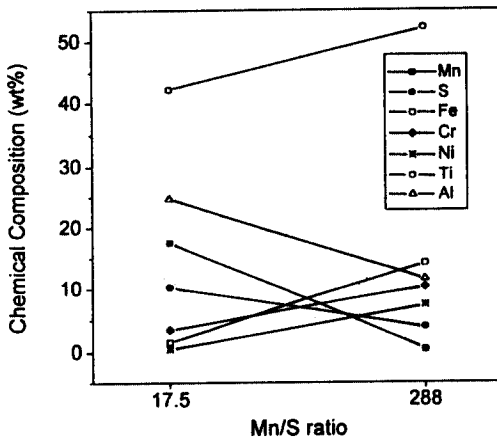
전단각은 1차 전단 영역과 공작물의 이동 방향 사이의 각도로 정의되며, 아래의 관계식²¹⁾으로부터 그 각도를 구할 수 있다.



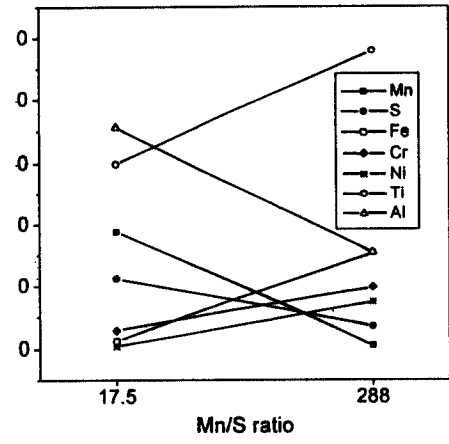
(A) Base experimental alloy



(B) 3Cu9S experimental alloy



(C) Chemical composition at point A



(D) Chemical composition at point B

Fig. 15. SEM micrographs and chemical composition of crater wear surface after machinability. (cutting speed : 100 m/min, feeding rate : 0.3 mm/rev, cutting depth : 1 mm and no cutting fluid)

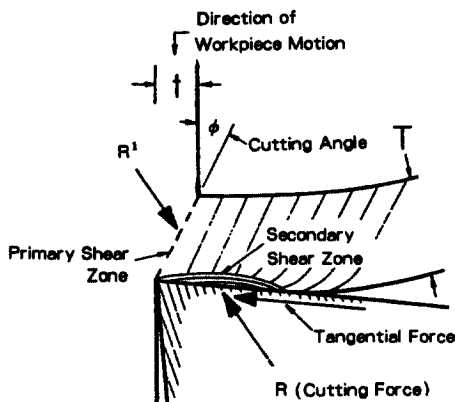


Fig. 16. The cutting process under conditions of primary and secondary shear zone formation.

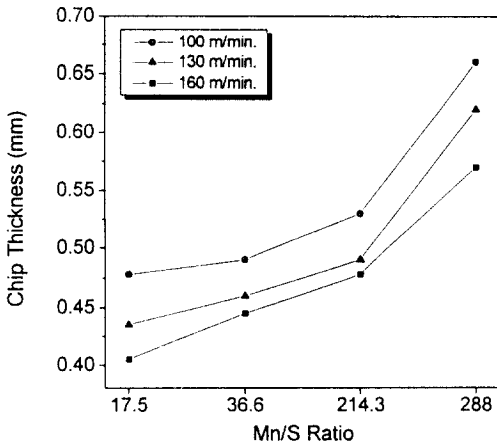
$$\tan \phi = \frac{t/T \cos \alpha}{1 - t/T \sin \alpha} \quad (9)$$

ϕ : 전단각, α : rake angle,
 t : 절삭깊이, T : 칩두께

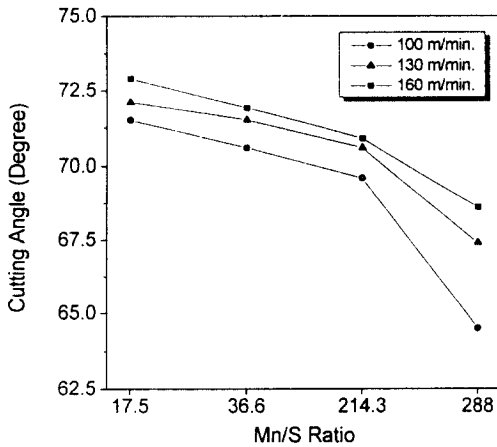
이 그림으로부터 Mn/S 비율이 작을수록, 절삭속도가 클수록, 칩두께가 감소하며, 전단각은 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 18은 Mn/S 비율이 공구 rake 면에 가해지는 절삭력 (cutting force)의 영향을 나타낸 것으로서, Mn/S 비율이 감소할수록 절삭력이 감소함을 알 수 있다.

Fig. 17 및 Fig. 18의 결과를 종합하면, Mn/S 비율이 작을수록, 칩두께가 감소하고 전단각이 증가



(A) Chip thickness



(B) Cutting angle

Fig. 17. Effect of Mn/S ratio on chip thickness and cutting angle of the experimental alloys at various cutting speed.

하며, 공구의 rake면에 가해지는 절삭력이 감소함으로써 공구 수명이 향상됨을 알 수 있다.

Fig. 19는 전단 변형 속도에 미치는 Mn/S 비율의 영향을 나타낸 것이다. 전단 변형 속도는 아래 관계식²¹⁾에 의해 구할 수 있다.

$$\dot{\gamma} = \frac{v \cos \alpha}{d \cos(\phi - \alpha)} \quad (10)$$

v : 절삭속도, α : rake angle
 d : 가공 경화된 영역의 폭, ϕ : 전단각
 가공 경화된 영역의 폭 (widths of work-hard-

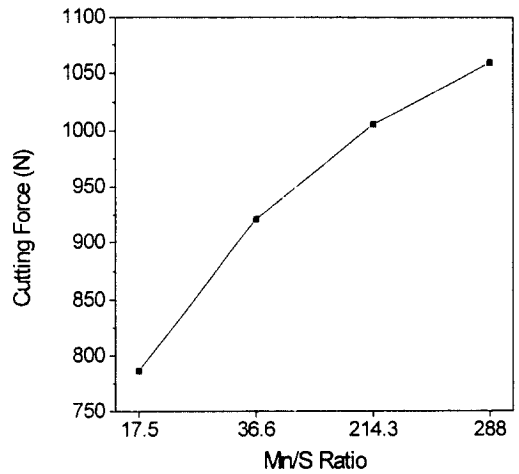


Fig. 18. The change of cutting force with Mn/S ratio for the experimental alloys. (cutting speed : 50 m/min, feeding rate : 0.3 mm/rev, cutting depth : 1 mm and no cutting fluid)

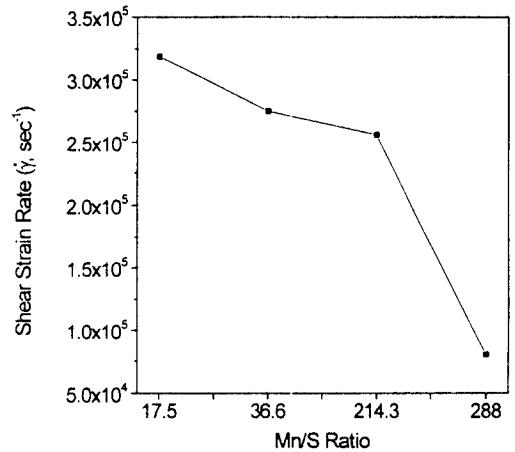


Fig. 19. Effect of Mn/S ratio shear strain rate of the experimental alloys. (cutting speed : 100 m/min, feeding rate : 0.3 mm/rev, cutting depth : 1 mm and no cutting fluid)

ened zones)은 Base 실험 합금인 경우 0.062 mm, 3Cu 실험 합금인 경우 0.026 mm, 3Cu4S 실험 합금인 경우 0.026 mm, 3Cu9S 실험 합금인 경우 0.024 mm로 각각 측정되었다.

따라서 절삭 속도가 100 m/min 일때 Mn/S 비율이 감소할수록 전단 변형 속도가 증가하고 있음을 알 수 있다.

한편, 전단 영역에 미치는 Mn/S 비율 및 Cu의 영향을 보여주는 광학 현미경 미세조직을 Fig. 20에 나타내었다. 0.06% Cu와 0.005% S를 함유하고 Mn/S 비율이 큰 실험 합금 Base는 1차 및 2차 전단 영역에 있어서 가공 경화된 영역의 폭이 넓게 형성되어 있는 것으로 보아 전단 변형이 쉽게 일어나지 않음을 판단할 수 있으며, 이에 비해 3.2%

Cu와 0.007% S를 함유하고 Mn/S 비율이 실험 합금 Base보다 작은 실험합금 3Cu는 1차 및 2차 전단 영역에서 가공 경화된 영역의 폭이 좁게 형성되어 있는 것으로 보아 전단 변형이 용이하게 일어났음을 알 수 있다. 그 이유는 스테인리스강에 첨가되는 합금 원소들 중에 Cu가 적층 결합 에너지(SFE : Stacking Fault Energy)를 가장 크게 증가시켜 주는 원소로 알려져 있는데,²²⁾ 3.2%의 Cu 첨가로 SFE가 증가하면 두 개의 부분 전위가 한 개의 완전 전위로 결합하여 이웃하는 슬립면으로 교차 슬립(cross slip)이 쉽게 일어나고 이로 인해 전단 변형이 용이하게 되어, 결국, 가공 경화가 적게 발생한 것으로 사료된다.

Mn/S 비율이 가장 작은, 즉, 실험 합금들중에 S(0.091%)가 가장 많이 첨가되어 있고, Cu를 3.1% 함유하고 있는 실험 합금 3Cu9S는 SFE를 높여주는 Cu 첨가에 기인하여 전단 변형이 쉽게 발생할 뿐만 아니라, 절삭 가공시 연성(ductile)의 (Mn, Cr)S계 황화물이 얇고 길게 변형되므로, 2차 소성 영역에서의 타첸셜 절삭력(tangential cutting force), 즉, 전단 응력이 감소하여, 공구의 rake face에 가해지는 수직 절삭력(normal cutting force)이 감소함으로써 공구 수명이 향상하게 된다. S의 또다른 역할은 앞서 설명된 바와 같이 기계가공시 연화된 (Mn, Cr)S계 황화물이 공구의 crater면에 부착되어 윤활 작용을 하기 때문에 공구 마모가 감소된 것으로 판단된다.

4. 결 론

Fe-18%Cr-21%Ni-3.2%Mo-1.6%W-0.2%N-3.2%Cu를 기본조성으로 하는 오스테나이트 스테인리스강에서 S 함량의 증가에 의한 내식성 및 기계가공성의 변화를 살펴하기 위해, 18.4N 황산 용액 및 3N 염산 용액에서의 침지 부식 거동, 개재물의 개수 및 크기 측정, Auger 표면 분석, 공구 수명 측정, 절삭력 측정 및 칩의 미세 조직 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

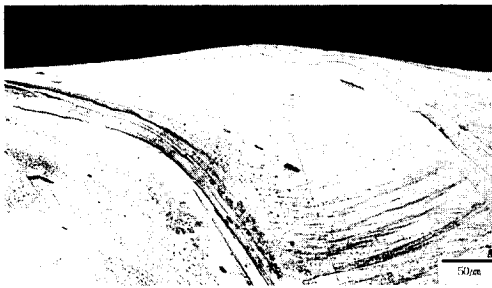
1. 80~120℃의 18.4N 황산 용액에서 Cu를 함유한 실험 합금들은 S 함량이 증가할수록, 용액의



(A) Base (Mn/S ratio of 288)



(B) 3Cu (Mn/S ratio of 214.3)



(C) 3Cu9S (Mn/S ratio of 17.5)

Fig. 20. Cross section of machined chips showing the effect of Mn/S ratio on the primary and secondary shear zone. (cutting speed : 100 m/min, feeding rate : 0.3 mm/rev, cutting depth : 1 mm and no cutting fluid)

온도가 증가할수록, 부식 속도가 상승하나, 고가의 Ni 기지 합금인 CW12MW와 대등한 내식성을 나타내었다. 그리고 40℃의 3N 염산 용액에서는 S 함량이 증가할수록 부식 속도가 소폭 증가하나, 기존의 슈퍼 스테인리스강보다 내식성이 우수하였다.

2. S 첨가 함량이 증가할수록 구형의 (Mn, Cr)S계 황화물이 증가하며, 이들 황화물로 둘러싸인 (REM, Al) oxysulfide계 복합 개재물이 소량 관찰되었으며, (REM, Al) oxysulfide가 (Mn, Cr)S계 황화물보다 내식성이 우수한 것으로 나타났다.

3. Auger 표면 분석 결과, Cu를 함유한 실험합금은 S 함량이 증가할 경우, (Mn, Cr)S계 황화물의 우선 용해에 기인하여 구멍 인접 기지 금속에 S가 흡착됨으로써 비(卑: active)한 Fe, Ni이 선택적으로 가속 용해됨에 따라 귀(貴: noble)한 Cu가 최외각 표면에 농축되어 내식성을 유지하며, 구멍 내벽 역시 인접 기지 금속에 비해 Cu 및 S가 약간 감소하고 있으나, 귀한 Cu 농축에 의해 내식성이 유지된 것으로 사료된다. 이에 비해 S 함량이 감소할 경우, Cu 농축이 상대적으로 적으나, Ni이 농축되어 있어 이들 Cu 및 Ni에 의해 내식성이 유지되었음을 알 수 있었다.

4. Mn/S 비율이 작을수록 칩두께가 감소하고, 전단각이 증가하며, 절삭력이 감소한다. Flank 마모 ($V_B = 0.2 \text{ mm}$)를 기준으로 할 때 공구 마모의 비교에서는 3.1%Cu 및 0.091%S 복합 첨가강이 기본강보다 약 4배 정도 공구 수명이 연장되었다. 이는, 첫째, 적층 결합 에너지를 높여 주는 Cu 첨가에 기인하여 용이하게 전단 변형됨으로써 가공경화가 덜 발생 될 뿐 아니라, 둘째, (Mn, Cr)S계 황화물이 공구 표면에 부착 (Belag)되어 윤활 작용을 하여 절삭 저항이 감소되며, 셋째, 절삭 가공시 연성의 구형 (Mn, Cr)S계 황화물이 얇고 길게 변형되므로써 공구의 rake면에 가해지는 절삭력이 감소하여 공구 수명이 향상된 것으로 판단된다.

References

1. S. Gunnarsson, *Stainless Steel '92* 1, 149 (1992).
2. S. Nakamura, 96, 97th Nishiyama Memorial Lecture, 201 (1984).
3. B. E. Wilde and J. S. Armijo, *Corrosion* 23, 203 (1967).
4. G. Wranglen, *Corros. Sci.* 14, 331 (1974).
5. G. Karlberg, *Scand. J. Met.* 3, 46 (1974).
6. K. Takaizawa, Y. Shimizu, E. Yoneda, H. Shoji and I. Tamura, 'Proceedings of 10th World Congress on Metal Finishing', 453 (1980).
7. H. J. Cleary and N. D. Greene, *Corros. Sci.* 7, 821 (1967).
8. K. Ono, *Tetsu to Hagane*, S811 (1977).
9. Technical Committee ISO/TC 29, 'Tool-life Testing with Single-point Turning Tools', ISO 3685-1977 (E) (1977).
10. J. T. Black, *Metal Handbook*, 9th Edition, 16, ASM International, 7 (1987).
11. CLI Brochure, 'FGD Equipments Metallic Solutions', p. 35 (1994).
12. Anthony R. J. Kucernak, Robert Peat and David E. Williams, *J. Electrochem. Soc.* 139, 2337 (1992).
13. J. E. Castle and Ruoru Ke, *Corros. Sci.* 30, 409 (1990).
14. R. C. Alkire and S. E. Lott, *J. Electrochem. Soc.* 136, 973 and 3256 (1989).
15. P. Sury, *Corros. Sci.* 16, 879 (1976).
16. F. W. Taylor, *Trans. A. S. M. E.* 28, 31 (1907).
17. M. Kronenberg, *Tool Engineer* 8, 10 (1940).
18. C. W. Kovach, *Proceeding International Symposium on Sulfide Inclusions in Steel*, ASM, Port Chester, 459 (1974).
19. E. H. Enahoro and J. M. Welsh, *Machinability, Iron and Steel Institute Special Report 94*, Grosvenor Press, Portsmouth, 19 (1967).
20. E. M. Trent, *Machinability, Iron and Steel Institute Special Report 94*, Grosvenor Press, Portsmouth, 11 (1967).
21. P. B. Oxley and M. G. Stevenson, *J. Inst. Met.* 95, 308 (1967).
22. D. Delieu and J. Nutting, *Iron Steel Inst., London, Spec. Rept.* 86, 140 (1964).